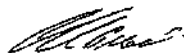


МАЛЬКОВСКИЙ ПЕТР АЛЕКСАНДРОВИЧ



**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ И АППАРАТОВ
ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ**

02.00.13 - Нефтехимия

05.17.07 - Химия и технология

топлив и специальных
продуктов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Работа выполнена на Сургутском заводе стабилизации конденсата и
Казанском государственном технологическом университете

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор

Гаврилов Владимир Иванович

Доктор технических наук, профессор

Туманян Борис Петрович

доктор химических наук, **с.н.с.**

Галимов Равкат Абдулахатович

Ведущая организация: НижегородНИИНЕФТЕпроект

Защита состоится 24 апреля 2003 г. в 14 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.08.05 при Казанском государственном
технологическом университете по адресу г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного технологического университета.

Автореферат разослан «24» апреля 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
К.Т.Н.



М.В.Потапова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Особенностью развития мирового **топливно-энергетического** комплекса в настоящее время является увеличение в его структуре доли природного газа. Природный **газ** остается самой быстро растущей составляющей в мировом потреблении энергии. По прогнозу ИЕО 2000 в период до 2020 года потребление газа более чем удвоится.

Газовая отрасль России имеет четко выраженный региональный центр-Ямало-Ненецкий автономный округ. Здесь находятся основные разведанные перспективные запасы России.

Переработка газа и газового конденсата в России осуществляется на пяти заводах: Оренбургском, Астраханском, Ново-Уренгойском, Сосногорском и Сургутском. Три из пяти перечисленных заводов предназначены для переработки газа и газового конденсата Западной Сибири.

Газовые конденсаты Западной Сибири отличаются легким фракционным составом, высоким содержанием бензиновых фракций, практическим отсутствием смолисто-асфальтовых соединений и металлов, очень низким содержанием серы. Кроме того, в связи с высоким содержанием нафтеновых углеводородов они имеют низкую температуру застывания. Поэтому газовые конденсаты Западной Сибири являются прекрасным нефтехимическим сырьем и сырьем для производства моторных **топлив**. Широкая фракция легких углеводородов, выделяемая из конденсата, имеет высокое содержание наиболее ценных для нефтехимических процессов **компонентов-изобутана** и изопентана. **Прямогонная** бензиновая фракция является прекрасным сырьем для пиролиза и для получения высокооктанового бензина. В качестве сырья для пиролиза могут использоваться и более высококипящие фракции конденсата. Такое уникальное по качеству углеводородное сырье требует более подробного исследования его состава, совершенствования технологии и аппаратного оформления, направленных на повышение качества получаемых **продуктов**, разработки технологий, позволяющих производить новые товарные продукты.

Представляет значительный интерес изучение состава и свойств **Сеноманского** конденсата Уренгойского месторождения Западной Сибири, поскольку этот конденсат обладает уникальным углеводородным составом, содержание нафтеновых углеводородов достигает 90 и более процентов. О высокой ценности Сеноманского конденсата как промышленного сырья говорят так же низкое содержание серы, смол и парафина. Его использование в процессе окисления позволит расширить сырьевые ресурсы производства этих кислот.

Дель работы

Разработка научных принципов совершенствования (модернизации) существующих технологий и специализированного оборудования, повышения качества выпускаемой продукции, создание технологий для производства новых видов готовой продукции. С этой целью **осуществлялось:**

1. исследование состава и физико-химических свойств исходного сырья и его фракций как одного из важнейших факторов, влияющих на технологический процесс и на качество получаемых продуктов;
2. математическое моделирование проводимых процессов разделения углеводородных смесей в промышленных установках, разработка технических решений по повышению эффективности работы;
3. совершенствование технологических процессов и аппаратного оформления, разработка рекомендаций по выбору параметров процессов и на этой основе улучшение качества товарных продуктов, расширение их ассортимента;
4. на основе подробного изучения состава и свойств Сеноманских конденсатов разработка технологии производства нафтенных кислот; получение солей различных металлов и испытание их как товарных продуктов.

Научная новизна

В результате подробного исследования состава **Западно-Сибирских** конденсатов с использованием современных физико-химических методов, установлены закономерности распределения углеводородов по классам. Установлено, что в прямогонной бензиновой фракции, содержание которой составляет до 80% на конденсат, концентрация нафтенных углеводородов составляет 44%, из них приблизительно 94% представлены углеводородами **C₆-C₉**. Установлено экстремально высокое содержание **метилциклогексана (12,3% масс)**, его содержание в 2,6 раза больше чем **циклогексана**. Также установлено, что **Сеноманские** конденсаты имеют уникальный углеводородный состав, заключающийся в том, что содержание нафтенных углеводородов в них составляет 95% масс.

С использованием разработанных математических моделей процессов ректификации исследована вся технологическая цепочка разделения широкой фракции легких углеводородов и стабильного конденсата. Установлены оптимальные параметры процессов разделения, обеспечивающие улучшение качества товарных продуктов. **Разработана, изготовлена и использована** в процессе ректификации для модернизации промышленных колонн оригинальная насадка с высокой эффективностью разделения и низким гидравлическим сопротивлением.

В результате лабораторных исследований процесса окисления целевой фракции **Сеноманского** конденсата установлены кинетические закономерности, оптимальное сочетание основных параметров процесса, разработана технология подготовки сырья и получения синтетических

нафтенных кислот. Получены соли марганца, кобальта, свинца, цинка которые испытаны как сиккативы в составе лаков, соли марганца и натрия показали высокую активность и селективность в процессе окисления углеводородного сырья.

Практическая ценность

По результатам настоящих исследований проведена реконструкция установок разделения стабильного конденсата на целевые фракции. В результате этого достигнуто повышение выхода и качества товарных продуктов. Прделанная работа по оптимизации параметров процессов переработки и реконструкции установок разделения и создания установки окисления **Сеноманских** конденсатов позволяет производить дополнительно следующие фракции и товарные продукты:

1. сырье для изомеризации легких бензинов;
2. сырье для установки каталитического риформинга (секция 100 ЛКС 35-64);
3. базовый компонент **пропеллента** для аэрозольных упаковок;
4. **изобутан** и **н-бутан** марки А;
5. изобутан марки «Высшая»;
6. изопентан марки А;
7. арктическое дизельное топливо;
8. нафтенные кислоты и их соли.

Апробация работы

Результаты исследований и сделанные на их основе выводы докладывались на:

1. международных научных конференциях в городах Владимире (1997 г.), Нижнекамске (1999 г.), В. Новгороде (1999 г.), Казани (1999, 2000, 2002 г.г.), Смоленске (2001 г.)
2. Российских научных конференциях в городах Тюмени (1997 г.), Нальчике (2002 г.), Альметьевске (2001 г.)
3. научных сессиях Казанского государственного технологического университета в 1998-2002 г.г.

В центральных и региональных научно-технических журналах опубликовано 20 статей (всего публикаций более 45), получено Свидетельство РФ на полезную модель "Насадка для **теплообменников** процессов". В издательстве "Печатный двор" (г. Казань) опубликована монография, объемом 15,75 условных печатных листов. В издательстве „ГранДан” (г. Казань) опубликован тематический обзор объемом 9 условных печатных листов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 367 страницах, включает 116 таблиц, 62 **рисунка**, список литературы из 378 наименований, приложения на 17 страницах.

Диссертация состоит из 8 глав, введения, выводов и приложений.

Внедрение результатов работы

Результаты диссертационной работы внедрены при модернизации установки получения моторных топлив в 1999 и 2000 г., а также приняты к внедрению для модернизации других установок на Сургутском ЗСК, используются в учебном процессе ВУЗов.

Реальный экономический эффект от внедрения составил более 102,9 млн. рублей в год, ожидаемый экономический эффект 385,7 млн. рублей в год.

Автор является **соруководителем** трех защищенных кандидатских диссертационных работ.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность **темы**, ее научная и практическая значимость, сформулированы и изложены основные положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе рассмотрены многочисленные работы отечественных и зарубежных авторов по теоретическим основам и технологии подготовки и разделения углеводородного сырья, по основным направлениям использования этого сырья и его фракций. Эта глава состоит из пяти разделов, каждый из которых посвящен конкретным проблемам использования газовых конденсатов. В первом разделе рассмотрены литературные источники по проблемам сбора и стабилизации газовых конденсатов. Проанализированы проблемы, возникающие при разработке месторождений в режиме естественного истощения энергии пласта. Приведены **физико-химические** свойства стабильных конденсатов основных месторождений Западной Сибири, их фракционный и углеводородный состав. Во втором разделе первой главы рассмотрены основные направления переработки газовых конденсатов, целесообразность их использования как сырья нефтехимии и для получения моторных топлив. Третий и четвертый разделы содержат анализ литературных источников по моделированию процессов разделения углеводородных смесей, их аппаратурному оформлению и повышению эффективности процессов.

Особое место в литературном обзоре занимает пятый раздел, который посвящен анализу литературных источников по синтезу нафтеновых кислот окислением нафтеновых углеводородов. Из рассмотрения работ по этой тематике сделан вывод о том, что из известных в настоящее время видов сырья для получения нафтеновых кислот, наиболее подходящими являются Сенманские газовые конденсаты, в которых содержание нафтеновых углеводородов составляет 90 и более процентов.

Вторая глава содержит результаты исследований состава и свойства исходного сырья. Первый раздел этой главы посвящен исследованию состава и свойств газовых конденсатов и нефтей **Западно-Сибирских** месторождений, а также их смеси, поступающей на Сургутский завод стабилизации конденсата. В таблице 1 приведены физико-химические

характеристики конденсатов и нефтей, составляющих смесь поступающего на завод сырья. Из таблицы 1 **видно**, что Уренгойский конденсат не имеет фракций, выкипающих выше 300°С. Он не содержит парафина, смол, **асфальтенов** и имеет очень низкое содержание серы. Другие компоненты смеси также имеют близкие характеристики. Низкая температура застывания Уренгойского и Ябургского конденсатов, по-видимому, связана не только с легким фракционным составом, но и с высоким содержанием в них нафтеновых углеводородов.

Таблица 1

Физико-химические характеристики компонентов сырья Сургутского ЗСК

Показатели	Уренгойское месторождение			Нефть Восточного Тарко-Сале	Ябургск конденсат
	конден сат	нефть	ачим. конденсат		
Плотность, кг/м ³ (20°С)	740,0	842,0	802,4	826,7	744,6
Молекулярная масса	108	200	163	185	113,8
Вязкость, мм ² /с при 20°С	0,790	6,840	2,05		0,850
при 50°С		4,052	1,73		
Температура застывания	-60	+15	+3	-18	-59,7
Содержание, % масс.:					
серы	0,02	0,12	4,00	0,12	0,01
парафина	отс.	7,40	0,51	2,49	0,21
смол	отс.	1,94	0,024	2,60	-
асфальтенов	отс.	0,03		0,06	-
Фракц. состав (%об):					
газ до С4					
до 62	1,48	0,03	0,135	4,13	0,43
до 80	9,57	1,63	2,197	8,95	28,55
до 90	16,80	3,62	6,09	13,56	37,76
до 100	23,33	5,60	8,41	16,96	41,23
до ПО	30,11	6,87	14,4	20,17	49,15
до 120	37,66	7,95	19,05	22,81	56,59
до 130	45,06	9,03	22,72	25,13	61,15
до 140	52,78	10,75	26,82	27,48	67,68
до 150	59,81	12,90	29,84	29,82	70,78
до 160	65,86	14,69	33,91	32,17	74,25
до 170	70,48	16,28	37,26	34,45	76,89
до 180	74,68	17,73	40,88	36,45	79,46
до 190	77,92	19,62	43,62	38,43	81,80
до 200	80,13	21,26	46,19	40,30	83,96

Показатели	Уренгойское месторождение			Нефть Восточного Тарко-Сале	Ямбургск конденсат
	конден сат	нефть	ачим. конденсат		
до 210	81,57	23,63	49,08	41,90	85,42
до 220	84,91	25,21	51,97	43,27	86,96
до 230	86,58	26,70	54,70	44,84	88,40
до 240	88,34	28,96	57,43	46,22	89,81
до 250	90,50	31,38	60,17	48,18	91,09
до 260	92,91	34,35	62,93	50,54	92,31
до 270	94,56	37,02	65,75	52,99	93,40
до 280	96,23	39,48	68,48	55,07	94,41
до 290	97,20	41,90	71,21	57,07	95,34
до 300	98,22	44,87	72,62	59,09	96,20
до 310	98,96	22,31	74,02	61,40	96,95
до 320		47,58	76,75	63,37	97,59
до 330		51,06	79,45	65,59	98,15
до 340		54,16	80,82	67,71	98,62
до 350		56,49	82,19	69,83	99,01
до 380		58,82	84,89	71,63	99,31
до 400		66,52	87,56		
до 430		71,28	91,75		
		78,90	94,52		

Хроматографический анализ **прямогонной** бензиновой фракции показал, что во фракции содержится 194 компонента. Значительная часть компонентов представлена в очень небольших концентрациях, не превышающих сотых долей процента. Суммарное содержание 68 компонентов составляет всего 7,27%. В таблице 2 представлены 20 компонентов с наиболее высоким содержанием, суммарное их содержание составляет **65,37%масс.**

Таблица 2

Компоненты с высоким содержанием в
прямогонной бензиновой фракции

Компоненты	Количество (%масс)
Изопентан	2,45
н-Пентан	3,65
2-Метилпентан	3,34
3-Метилпентан	2,06
н-Гексан	5,60
Метилциклопентан	3,95
Циклогексан	4,74
2-Метилгексан	1,86
1транс-2-Диметилциклопентан	1,69

Компоненты	Количество (%масс)
н-Гептан	5,29
Метилциклогексан	12,30
Толуол	2,24
2-Метилгептан	1,65
3-Метилгептан	1,02
1цис-2транс-3-Триметилциклопентан	3,23
1транс-4-Диметилциклогексан	1,15
н-Октан	4,62
1,1,4-Триметилциклогексан	1,76
н-Нонан	2,55
1-транс-2-диметилциклогексан	1,22
Всего	66,37

Обращает внимание экстремально высокое содержание метилциклогексана (12,30% масс).

В высококипящих фракциях отмечено **возрастание** содержания **н-парафиновых углеводородов**.

Во втором разделе этой главы приведены результаты исследования состава и свойств газовых конденсатов и нефтей Сеноманских залежей. Они привлекают внимание исследователей необычайно высоким содержанием нафтеновых углеводородов. Как видно из таблицы 3 в пробе, взятой из скважины Р-9, содержание нафтеновых углеводородов, определяемое по методике **ВНИИНП**, составляет 96,8%.

Таблица 3

Характеристика конденсатов Сеноманской залежи
Уренгойского месторождения

Показатели	Скважина Р-3	Скважина Р-9
1	2	3
Плотность, г/см ³	0,8611	0,8620
Молекулярная масса	170	173
Показатель преломления	1,4642	1,4675
Содержание серы, % масс.	0,0125	0,0125
Содержание парафинов, % масс.	-	отс.
Содержание факт. смол мг/100мл	-	отс.
Температура вспышки, °С	58	60
Температура застывания, °С	ниже минус 70	ниже минус 70
Цетановое число	40	-
Групповой состав по методике ВНИИНП (на весь конденсат), %масс		
- ароматических	-	2,2
- нафтеновых	-	96,8
- парафиновых	-	1,0

Приведены обширные исследования состава и свойств с применением современных физико-химических методов. Данные **структурно-группового** анализа также подтвердили высокое содержание циклических структур при низком содержании ароматических колец. В этом разделе также приведены результаты предварительных опытов по окислению **сеноманского** конденсата с целью выяснения целесообразности использования этого вида сырья для производства синтетических нафтенных кислот. Для этого использована прямая фракция, выкипающая в пределах 200-300°C.

В третьей главе для выбора и анализа вариантов модернизации установок разделения рассмотрены алгоритмы расчета процесса ректификации в простых и сложных тарельчатых колоннах.

В основу использованного алгоритма потарельчатого расчета процесса многокомпонентной ректификации положена методика Тиле и Геддеса, способ независимого определения концентраций.

В качестве параметров для расчета использованы: расход и состав исходной смеси; число теоретических ступеней разделения N ; номер тарелки питания N_f ; расходы продуктов разделения; **флегмовое** число R ; распределение давления по колонне P_j ($j=0, 1, 2, \dots, N+1$). В результате расчета, т.е. решения системы уравнений материального баланса, находятся расходы и концентрации продуктов разделения; распределение концентраций и температур по колонне.

Определение эффективности разделения на контактных устройствах является одной из важных задач в теории и практике массообменных процессов. Как известно, при увеличении диаметра колонны в два раза КПД тарелки может уменьшиться в 3-4 раза. Отсюда следует вывод, что при моделировании процессов разделения в аппаратах большого масштаба (диаметром более 2-3 метров) необходимо учитывать основные факторы снижения эффективности разделения и принимать конструктивные решения для ослабления их влияния или полного устранения.

Известны математические модели различных авторов, построенные с **учетом**, тех или иных, масштабных эффектов. Данные модели имеют очень сложный математический аппарат и их использование для практических расчетов промышленных тарелок затруднительно.

В данной главе получена относительно простая модель структуры потока жидкой фазы на **массообменной** тарелке, которая учитывает влияние некоторых факторов масштабного эффекта и позволяет выбирать вариант модернизации контактного устройства при изменении условий работы.

Основными видами неравномерности на тарелке и в колонне являются градиент уровня жидкости и скорость пара в сечении входа на контактное устройство (рис. 1).

Использована секционная (ячеечная) (рис. 2) математическая модель для описания структуры потока жидкой фазы с учетом отмеченных **неравномерностей**.

В каждой ячейке согласно принятой модели происходит полное перемешивание жидкости, а паровой поток движется в режиме идеального вытеснения. Между ячейками перемешивание отсутствует.

Как известно, уравнение математической модели по жидкой фазе для i -ой ячейки имеет вид:

$$u_i \frac{(x_{i-1} - x_i)}{\Delta l_i} = (ka)_i (x_i - x_i^*), \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (1)$$

где x - концентрация компонента в жидкой фазе; x^* - концентрация жидкости равновесная к концентрации поступающего пара в ячейку $x^* = f(y_H)$, Δl_i - размер ячейки в продольном направлении; n - число ячеек; u_i - средняя скорость жидкости в ячейке, м/с.

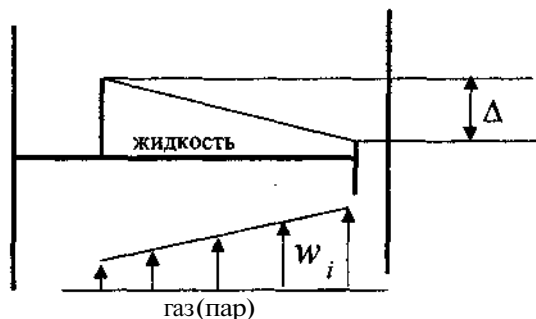


Рис. 1. Неравномерность распределения фаз

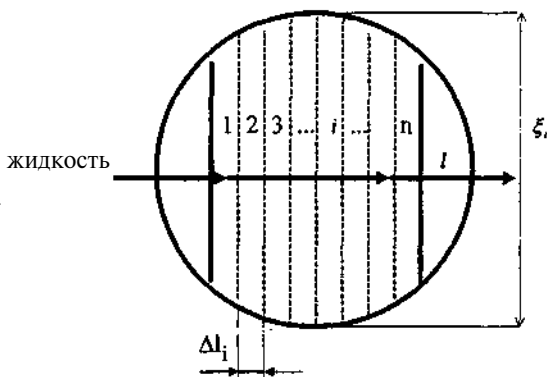


Рис. 2. Условное деление тарелки на ячейки (вид сверху)

В правой части уравнения (1) источник массы, где объемный коэффициент **массопередачи** $(ka)_i$ вычисляется по уравнениям математической модели Дьяконова С.Г., Елизарова В.И., Лаптева А.Г. Данные уравнения позволяют учитывать неравномерность потоков за счет

изменения характеристик газоразделительных элементов и определять коэффициенты массопередачи в каждой ячейке.

Средняя **скорость** жидкости в ячейке вычисляется с учетом градиента уровня жидкости, принимая линейное распределение от приемной планки к сливной.

$$u_i = \frac{L}{\rho_{\text{ж}}(h_{\text{ст}} + \Delta_i) \xi_i},$$

где L - массовый расход жидкости на тарелке, кг/с; $\rho_{\text{ж}}$ - плотность жидкости, кг/м³; $h_{\text{ст}}$ - средняя высота статического столба жидкости (вычисляется по эмпирическим выражениям), м; Δ_i - градиент уровня жидкости в i -ой ячейке, ξ_i - ширина i -ой ячейки.

Концентрацию пара покидающего i -ю ячейку находится из уравнения материального баланса:

$$G_i(y_i - y_{\text{н}}) = L(x_{i-1} - x_i). \quad (3)$$

Учитывая, что в межтарельчатом пространстве колонны происходит практически полное перемешивание пара, уравнение (3) можно записать для всего контактного устройства:

$$G(y_{\text{к}} - y_{\text{н}}) = L(x_{\text{н}} - x_{\text{к}}). \quad (4)$$

При известных значениях начальных концентраций в паре и жидкости у входа на тарелку ($y_{\text{н}}, x_{\text{н}}$) из решения системы уравнений (1), (4) находится профиль концентрации в жидкой фазе по длине контактного устройства и значение концентраций на выходе - $x_{\text{к}}, y_{\text{к}}$. Из уравнений (1), (4), учитывая, что $x^* = y/\bar{m}$ находится концентрация в i -ой ячейке:

$$x_i = \frac{x_{i-1} + b \frac{y_{\text{н}}}{\bar{m}} + b \frac{L x_{i-1}}{G \bar{m}}}{\left[(b+1) + b \frac{L}{G \bar{m}} \right]}, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n, \quad (5)$$

где $b = \frac{K_{\text{гаж}} \cdot \Delta_i \cdot \xi_i}{u_i \bar{m}}$, \bar{m} - коэффициент распределения.

Данное выражение позволяет вычислить концентрацию в жидкой фазе по длине пути жидкости на тарелке. Из решения уравнения (5) находится концентрация компонента на выходе с тарелки (у сливной планки).

На основе использования приведенной выше математической модели можно оценить влияние режимных и конструктивных параметров на процесс разделения смеси за счет изменения коэффициента массопередачи по ячейкам. Значение коэффициента массопередачи зависит от физических свойств разделяемой **смеси**, а также в значительной степени от скорости пара и высоты столба жидкости в каждой ячейке (секции).

Профиль скорости газового (парового) потока в поперечном сечении колонны связан с гидравлическим сопротивлением барботажной тарелки по выделенным ячейкам. В ячейке, расположенной у приемной планки, вследствие большого значения столба жидкости скорость пара будет иметь наименьшее значение, а в ячейке у сливной планки, где высота столба жидкости минимальна, скорость пара наибольшая. Чем больше градиент уровня жидкости на тарелке - тем больше эти неравномерности. Перераспределение парового потока также может быть вызвано дефектами монтажа контактного устройства.

Известно уравнение, связывающее скорость пара с гидравлическим сопротивлением ячеек (с различным уровнем столба жидкости). Это уравнение имеет вид:

$$\frac{W_i}{W_{i+1}} = \sqrt{\frac{\Delta P_{i+1}}{\Delta P_i}} \quad i=1,2,\dots,n, \quad (6)$$

где W_j - скорость пара в i -ячейке; ΔP_i - гидравлическое сопротивление i -ячейке;

$$\Delta P_i = \Delta P_{\text{сух}i} + \Delta P_{\text{ст}i} + \Delta P_{\sigma}, \quad (7)$$

где $\Delta P_{\text{сух}j}$ - сопротивление сухой тарелки; $\Delta P_{\text{ст}i} = \rho_{\text{ж}} g h_{\text{ст}i}$ - сопротивление столба жидкости; ΔP_{σ} - сопротивление, вызванное силами поверхностного натяжения.

Уравнение (6) решается совместно с уравнением неразрывности газового потока в интегральном виде:

$$S_k W_k = \sum_{i=1}^n S_i W_i, \quad (8)$$

где S_k - площадь поперечного сечения колонны; W_k - средняя скорость газа в свободном сечении колонны; S_i - площадь ячейки; W_i - скорость пара в i -ой ячейке.

При решении системы уравнений (6), (8) принимается, что в ячейке, расположенной в центре тарелки, скорость газа равна средней скорости газа в колонне W_k .

Таким образом, при известных значениях среднего столба жидкости $h_{\text{ст}}$ и градиенте уровня жидкости Δ из решения системы уравнений (6), (8) находится профиль скорости газа в поперечном сечении колонны по выделенным ячейкам. Если $\Delta = 0$, то неравномерности отсутствуют и профиль скорости плоский. Чем больше Δ , тем больше неравномерность по жидкой и газовой фазам, тем больше влияние этих факторов на коэффициент массопередачи и эффективность разделения.

Эффективность разделения смеси при вычисленной из (5) концентрации на выходе из тарелки находится по известному выражению (КПД по Мерффи):

$$\text{в жидкой фазе} \quad \eta_x = \frac{x_{\text{ж}} - x_{\text{н}}}{x_{\text{н}} - x} \quad (9)$$

Адекватность приведенной математической модели проверена путем сравнения результатов расчета с известными экспериментальными данными на клапанных тарелках: по профилю концентрации - **Janusz K.** и др.; по значениям КПД - **Малежик И.Ф.** и др.; а также **Выборнова В.Г.** - с учетом влияния градиента уровня жидкости. Расхождение расчетных значений с опытными находятся в пределах $\pm 10 \div 15\%$. Следовательно, разработанную математическую модель, реализованную в виде алгоритма расчета на ЭВМ, можно использовать для анализа, диагностики и выбора вариантов модернизации промышленных **массообменных** тарелок.

В последние годы в практике отечественных и зарубежных предприятий наметилась тенденция в замене устаревших тарелок на новые **насадочные** элементы. Новые насадки обеспечивают:

- повышение эффективности разделения;
- повышение производительности, снижение гидравлического сопротивления.

Для достижения этих целей разработана новая конструкция насадки (рис. 3).

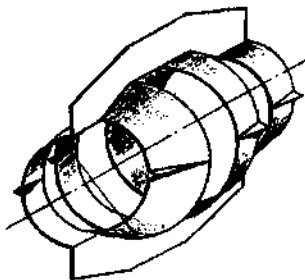


Рис 3. Насадка ЗСК

Выполнено исследование насадки по гидравлическому сопротивлению и обратному перемешиванию по жидкой фазе. Для расчета колонн с новой насадкой рассмотрена **однопараметрическая** диффузионная модель.

В **четвертой** главе рассмотрен процесс получения углеводородных фракций путем ректификации стабильного газового конденсата, на установке моторных **топлив** Сургутского ЗСК. Технологическая схема установки моторных топлив представлена на рис. 4.

Процесс получения моторных топлив состоит из следующих стадий:

- предварительный нагрев и **эвапорация** исходного сырья; атмосферная перегонка;
- вторичная ректификация.

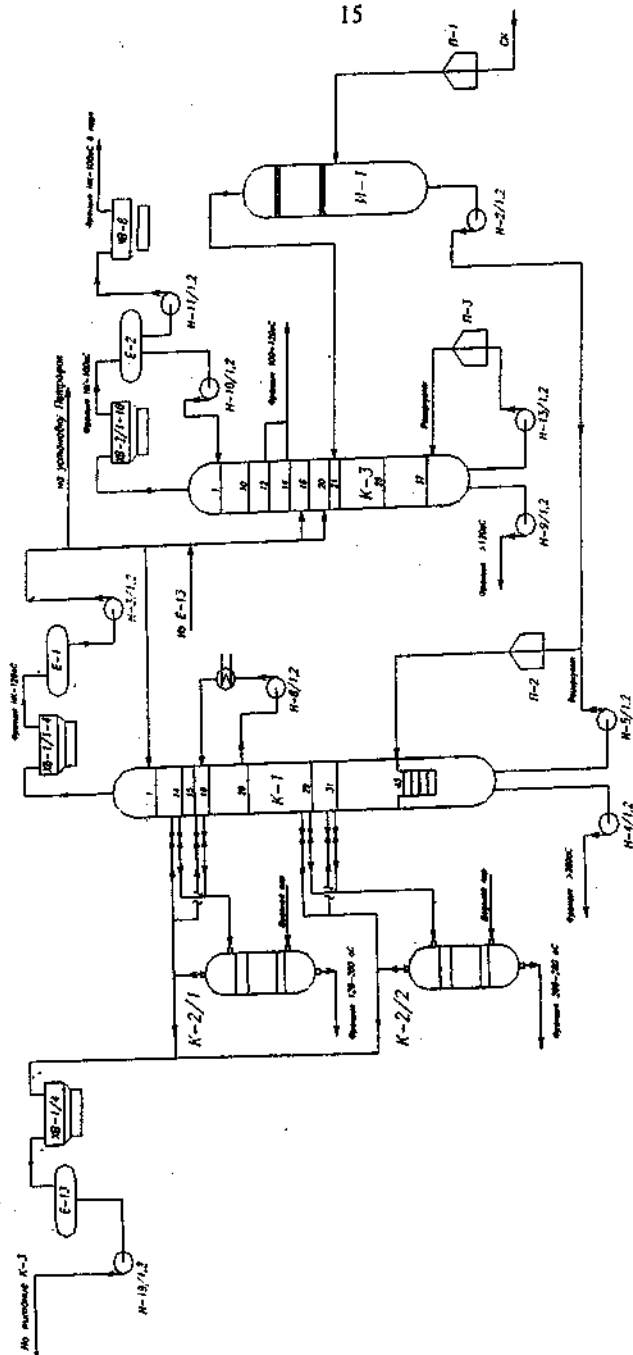


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема УМТ

Атмосферная перегонка нижнего продукта испарителя осуществляется по одноколонной схеме разделения с двумя боковыми выводами, теплоъемом циркуляционным орошением и предназначена для выделения фракций **НК-120⁰С**, 120-200⁰С, 200-280⁰С, и остатка (фракция выше 280⁰С).

Вторичная ректификация предназначена для выделения фракции **НК-100⁰С**, фракция **100-120⁰С** и остатка (фракция выше 120⁰С).

Нагретое на блоке теплообменников и в печи **П-1** сырье поступает в испаритель **И-1** двумя параллельными потоками. Испаритель **И-1** - вертикальный пустотелый аппарат, в котором установлены два сетчатых отбойных устройства.

В испарителе за счет падения давления выделяются пары легких фракций, которые направляются в колонну вторичной ректификации **К-3**. Нижний продукт испарителя в смеси с рециркулятом атмосферной колонны **К-1**, нагретый до температуры **255-260⁰С** поступает в колонну **К-1** на 43 тарелку.

С верха колонны **К-1** отбирается фракция **НК-120⁰С**, охлаждается в воздушных конденсаторах-холодильниках до 90⁰С и поступает в **рефлюксную** емкость **Е-1**. Балансовое количество подается в колонну вторичной ректификации, остальная часть подается на орошение колонны **К-1**.

Из колонны **К-1** выводится два боковых погона:

- фракция **120-200⁰С** - подается в **отпарную** колонну **К-2/1**;
- фракция **200-280⁰С** - подается в отпарную колонну **К-2-2**.

Нижний продукт колонны **К-1** - фракция **>280⁰С** - котельное топливо выводится с установки в качестве товарного продукта.

Сырьем колонны вторичной ректификации **К-3** является паровая фаза испарителя **И-1**, которая подается двумя потоками на 21-ю тарелку, и балансовое количество фракции **НК-120⁰С** из **рефлюксной** емкости **Е-1**, которое направляется на 16 или 20-ю тарелку.

С верха колонны **К-3** отбирается фракция **НК-100⁰С**.

В колонне вторичной ректификации **К-3** предусмотрена возможность отбора бокового погона - фракции **100-120⁰С** с 12 или 14 тарелки.

Колонна вторичной ректификации **К-3** может работать как с выводом бокового погона так и без, тогда весь нижний продукт колонны направляются на смешение с фракцией **200-280⁰С** для получения широкофракционного дизельного топлива.

На основе расчетов с использованием приведенных математических моделей (гл. 3) предложены варианты модернизации установки моторных **ТОПЛИВ**. Анализ работы установки указывает на низкую эффективность разделения в испарителе и невысокую эффективность контактных устройств **К-1**. Повышение эффективности работы испарителя **И-1** предлагается обеспечить путем размещения ниже штуцеров ввода сырья секций с **насадочными** элементами высотой слоя ~ 1 метр. Насадка

металлическая с большим свободным объемом. В верхней части испарителя, где паровая нагрузка **выше**, предложено установить клапанные тарелки в количестве 6 штук. Для орошения используется фракция 85-95°C из К-1.

Преимуществом данного варианта реконструкции является увеличение числа теоретических тарелок, работа при повышенных нагрузках.

Расчеты при минимальной нагрузке показывают, что в верху колонны К-1 клапанные тарелки работают с невысокой эффективностью. Это объясняется тем, что средняя высота подъема клапанов на тарелке с 1 по 14 составляет всего 1,5-2 мм. На других тарелках паровая нагрузка выше и клапаны поднимаются на 3-4 мм. Вес одного клапана с учетом дополнительного балласта составляет 0,162 кг (0,0945 кг - клапан и 0,0675 кг - балласт). Расчеты без учета дополнительного балласта дают: 2-3 мм на тарелках с 1 по 14, и 5-6 мм с 15 по 42. Отсюда следует вывод о том, что для повышения эффективности работы колонны К-1 при пониженных нагрузках необходима реконструкция или замена клапанных тарелок с 1 по 8. В нижней части колонны тарелки с 43 по 47 предложено удалить, и засыпать новую неупорядоченную насадку. Кроме этого для повышения эффективности оставшихся клапанных тарелок (с 9 по 42) организовывается двухступенчатый подъем клапанов (с балластом) и установка дополнительных небольших перегородок для снижения **байпасных** потоков между рядами клапанных элементов.

При нагрузке на УМТ 420 м³/час подъем клапанов на тарелках с 9 по 42 будет равномерный и составит 5-6 мм (до упора в балласт). При нагрузке 795 м³/час клапаны поднимаются с балластом на высоту 7-8 мм. В результате обеспечивается равномерная работа клапанных тарелок в заданном интервале нагрузок на УМТ.

Модернизация технологической схемы установки получения моторных топлив заключается в следующем.

В испарителе организуется циркуляционный контур. Кубовая жидкость забирается в количестве 60 т/час, подогревается до 180-200°C в печи П-1 и подается в центр И-1, где смешивается с исходным сырьем. Отбор кубовой жидкости в К-1 составляет 162,585 т/час, а отбор по верху испарителя в К-3 - 220,214 т/час.

Организуется контур острого орошения испарителя И-1. В качестве орошения используется верхний продукт колонны К-1, охлажденный до 85-95°C из емкости Е-1, подаваемый насосом Н-3/1,2. В качестве орошения верхней части испарителя применяется фракция верхнего продукта К-1 с расходом 30 т/час (для номинальной нагрузке 352,8 т/час).

Паровой **поток**, обогащенный легкими фракциями, с верха И-1, поступает в К-3 на 21-ю тарелку. Другая часть кубовой жидкости из И-1 через печь П-2 подается в колонну К-1 на тарелку № 37.

Рециркулят из куба К-1 поступает через печь П-2 для орошения **насадочного** слоя с расходом 40,24 т/час. Фракция 70-140°C отбирается с

11-13 тарелок колонны К-3, для этого устанавливается глухая тарелка. Фракции 140-240°C отбираются из К-2/1 и из куба К-3, а фракции 180-340°C - *т* К-2/2. Отбор фракции 70-140°C возможен.

Предложенные выше технические решения были использованы при выборе вариантов реконструкции К-1 с привлечением фирмы «Глитч».

В апреле 1999 года была проведена реконструкция и результаты последующей эксплуатации УМТ подтвердили результаты расчетов и правильность разработанных технических решений.

В следующем разделе главы приведен вариант реконструкции колонны К-3 для получения фр. 70-140°C, являющейся сырьем установки каталитического риформинга.

Выполненные гидравлические и технологические расчеты колонны К-3 в интервале изменения нагрузок от 360 до 750 м³/ч по исходному сырью на УМТ показывают, что при нагрузках до 450 м³/ч (на УМТ) клапанные тарелки работают с невысокой эффективностью. Так средняя высота подъема клапанов на тарелках с 1 по 20 составляет всего 2,9-3 мм, а на тарелках с 21 по 37 - 2,6-2,8 мм. Отсюда следует вывод о том, что для повышения эффективности работы колонны К-3 при пониженных нагрузках необходима модернизация контактных устройств.

Модернизация заключается в организации трехступенчатого подъема клапанов и снижении **байпасных** потоков за счет установки дополнительных небольших перегородок. Предлагается имеющийся на тарелках балласт, который в настоящее время лежит на клапанах, приподнять на 8 мм от полотна и установить на специальные упоры. Таким образом, организуется двухступенчатое открытие клапанов. На клапаны с 1 по 10 ряд от сливной планки для тарелок 1-20 и с 1 по 5 ряд для тарелок 21-37 устанавливается дополнительный балласт для улучшения структуры парового **потока**, проходящего через слой жидкости на тарелке. При минимальных нагрузках клапаны поднимаются без дополнительного балласта, а с увеличением нагрузки до 450-500 м³/ч (на УМТ) упираются в дополнительный балласт и затем поднимаются вместе с ним. При этой нагрузке подъем клапанов на тарелках равномерный и составит 6-8 мм (до упора в основной балласт). При нагрузке на УМТ более 500 м³/ч клапаны поднимаются с балластом на высоту 7-8 мм, в результате чего обеспечивается равномерная работа клапанных тарелок К-3 в заданном интервале нагрузок на УМТ.

Для обеспечения заданного качества бокового отбора К-3 фракции 70-140°C необходимо осуществлять отбор этой фракции с тарелки 14 через существующий сливной карман и штуцер. Для гарантированного получения необходимого начала кипения фракции предлагается через существующий штуцер и сливной карман тарелки 12 осуществлять отбор циркуляционного орошения и после охлаждения возвращать через вновь установленный штуцер в сливной карман центрального перелива тарелки 10. Отбор фракции 85-160°C необходимо осуществлять с тарелки 26 через модернизированный сливной карман и вновь установленный штуцер.

Однако повышение эффективности разделения углеводородного сырья в колонне К-3 можно произвести и заменой существующих контактных устройств. На основе сделанных расчетов выбраны конструктивные характеристики новых клапанных тарелок. Новые тарелки были изготовлены на заводе **Волгограднефтемаш** и был выполнен монтаж тарелок в К-3.

Проведенная модернизация позволила получить гибкую технологическую схему, обеспечивающую работу колонны К-3 в следующих режимах: отбор фракции **60-100 °С** с 12 или 14 тарелки, фракции **НК-70 °С** с верха, фракции **85-160 °С** с 26 тарелки и фракции **140-240 °С** из куба колонны.

При отсутствии потока из емкости **Е-13** фракцию **85-180 °С** можно получать из куба К-3. Конец кипения этой фракции зависит от работы колонны **И-1**.

В табл. 4 представлены результаты расчетов фракционных составов продуктов и данные, полученные при опытно-промышленной эксплуатации УМТ после предложенной модернизации.

Из таблицы следует удовлетворительное согласование расчетных данных, полученных при опытной эксплуатации УМТ.

Таблица 4

Качество продуктов колонны К-3 при одновременном отборе с 12 и 26 тарелки: расчетное и полученное в результате опытной эксплуатации УМТ

Показатели	Плотность кг/м ³	Фракционный состав, °С						
		2% об.	10% об.	30% об.	50% об.	70% об.	90% об.	98% об.
Верхний продукт К-3								
Расчет	647,78	24,2	29,4	34,1	40,8	48,75	63,46	69,0
Получено	648,4	36	43	45	48	52	64	72
Боковой продукт К-3 с 12 тарелки								
Расчет	711,6	54,7	66,3	69,6	76,6	83,4	93,58	103,4
Получено	712,6	63	70	72	74	87	100	103
Боковой продукт К-3 с 26 тарелки								
Расчет	753,6	86,3	93,4	100,2	108,5	118,4	137,3	156,3
Получено	746,5	92	99	102	105	112	129	173
Кубовый продукт К-3								
Расчет	777,9	138	146,8	152,7	160,2	165,5	178,6	230
Получено	778,5	133	144	147	150	157	173	219

В пятой главе представлены различные варианты модернизации колонн стабилизации газового конденсата с целью их исследования для выпуска новой продукции.

Улучшение экономических показателей работы завода и расширения рынка сбыта готовой продукции требует повышения качества товарной продукции и расширения ее ассортимента. Для этого необходимо получать

изопентан и пропан не ниже марки А, а также наладить выпуск товарных **изобутана и н-бутана** марки А и "Высшей".

Получение пропана марки А на существующем колонном оборудовании сдерживается высоким содержанием этана (**0,7-0,85%масс.**) в исходном сырье ЗСК. На ЗСК для снижения содержания этана в товарном пропане до 4%масс осуществляют сдвукку газовой фазы в топливную линию из **флегмовых** емкостей стабилизаторов, **дебутанизаторов** и колонн получения пропана. Это приводит к значительным потерям фракций С₃, С₄.

Для снижения этих потерь и повышения качества товарного пропана необходимо дополнить существующее оборудование блоком дополнительной **деэтанализации** исходного сырья - нефтегазовой смеси.

В первом разделе главы рассматриваются варианты использования колонного оборудования существующей установки стабилизации конденсата (УСК) Сургутского ЗСК для получения изопентана и пропана не ниже марки А, производство товарных изобутана и н-бутана марки А и "высшей", а также подготовка из верхнего продукта К-3 УМТ сырья для изомеризации.

Стабилизации нефтегазовой смеси осуществляется на семи технологических линиях, оснащенных однотипными колоннами.

Работа установки стабилизации рассмотрена на примере УСК-2, которая состоит из двух технологических линий, работающих параллельно.

Стабилизатор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат переменного сечения, внутри которого расположены 38 **массообменных ситчатых** тарелок с перекрестным сливом. В верхней части колонны - 19 **четырёхпоточных** тарелок диаметром 2600 мм, в нижней части - стабилизационной - 19 **шестипоточных**, диаметром 3200 мм. Процесс ректификации происходит при давлении **0,6-1,4 МПа** и температуре: куба - не более 250°C, верха - не более 150°C.

Проведена диагностика работы действующей колонны стабилизации К-701. Рассмотрена работа 6-ой и 7-ой линии за периоды с 1.03. по 14.03.98 года, с 1.10. по 30.10.98 года и с 15.07. по 15.08.99 года. За рассмотренный период эксплуатации установки стабилизации диапазон нагрузок по **нефтегазоконденсатной** смеси составлял от 160 до 250 **м³/час**. Эффективность тарелок верхней секции составляет 0,25, для нижней секции - **0,2**.

С целью увеличения эффективности разделения рассмотрен вариант модернизации тарелок колонны стабилизации, который заключается в установке дополнительных элементов на каждой тарелке. Это позволит улучшить гидродинамику **барботажного** слоя, снизить унос жидкой фазы и повысить эффективность разделения за счёт создания дополнительной зоны контакта фаз. Реализация этого варианта модернизации тарелок колонны стабилизации позволит разделять от 408 до 552 **м³/час** **НГК**-смеси. Максимальный расход **НГК** зависит от её состава. Исследовано

влияние содержания компонентов C_6 и выше на максимальную производительность стабилизатора. Изменение состава C_6 и выше в питании от 65% до 49% приводит к снижению максимальной нагрузки с 552 $м^3/ч$ до 408 $м^3/ч$. Лимитирует пропускную способность К-701 по нагрузке узкая часть колонны, диаметром 2,6 м. Данная нагрузка на колонну в указанном диапазоне максимального расхода питания возможна при увеличении тепловой нагрузки на печь до 24 $Гкал/час$ и установке дополнительных теплообменников для подогревания исходной смеси и увеличении площади дефлегматоров.

Повышение производительности колонны К-701 возможно за счёт замены **барботажных** тарелок в верхней части на новые высокоэффективные насадки. В этом случае производительность колонны может быть дополнительно увеличена на 20-30% по сравнению с тарельчатым вариантом.

Повышение производительности колонн стабилизации сдерживается техническими возможностями **теплообменного** оборудования установок.

Реконструкция печей, с помощью которых подводится тепло в колонну стабилизации, позволит сократить количество необходимых технологических линий стабилизации конденсата до трех. Освободившуюся колонну стабилизации конденсата можно использовать для дополнительной деэтанализации исходного сырья. Проведено моделирование работы К-701 в качестве деэтанизатора и исследована возможность использования колонны стабилизации для дополнительной деэтанализации сырья.

Рассмотрено применение колонн блока стабилизации газового конденсата для извлечения **изобутана** из **бутановой** фракции на Сургутском ЗСК. По результатам выполненных расчетов предлагаются следующие варианты реконструкции колонн стабилизации для разделения **бутан-изобутановой** фракции.

Реализация одного из предложенных вариантов реконструкции колонн стабилизации позволит получать на существующем оборудовании товарный **изобутан** и **н-бутан**.

Исходная смесь содержит значительное количество пропана (0,85% масс) и компонентов C_5 и выше (2,57% масс), поэтому для разделения этой смеси рассмотрен вариант сложной разрезной колонны, состоящей из двух и трех секций. В качестве секций К-1/1, К-1/2 и К-1/3 применяются колонны стабилизации конденсата. Товарный изобутан и н-бутан предлагается отбирать боковыми потоками через существующие штуцера колонн. Отбор **пропановой** фракции осуществляется в паровой фазе из флегмовой емкости. **Пентан-бутановая** фракция отбирается из куба колонны К-1/2 при двухколонном варианте или из куба К-1/3 для варианта из трех колонн.

По результатам выполненных расчетов предлагаются следующие варианты реконструкции колонн стабилизации газового конденсата для разделения **бутан-изобутановой** фракции.

Установлено, что использование колонн стабилизации без модернизации контактных устройств не позволяет получить **изобутан** и **н-бутан** марки А.

Первый вариант реконструкции колонных **аппаратов** заключается в минимальной модернизации контактных устройств - **ситчатых** тарелок. За счет установки дополнительных элементов на каждой тарелке обеспечивается лучшая гидродинамика **барботажного** слоя, снижается унос жидкой фазы и повышается эффективность разделения. При производительности по сырью от 22 до 35 т/час будут получены изобутан и **н-бутан** марки А.

Второй вариант реконструкции заключается в замене тарелок и в организации двух секций по 3 метра и 5 метров с новыми **насадочными** элементами в верхней части колонны **К-1/1.В** колонне **К-1/2** организуется два слоя насадки по 4,5 метра. Объем насадки -90 м³. Остальные тарелки (колонн **К-1/1**, **К-1/2**) модернизируются по первому варианту. При производительности от 22 до 46 т/ч будут получены изобутан и н-бутан марки А.

Рассмотрен также **трехсекционный** вариант разрезной колонны как с модернизированными **массообменными** тарелками, так и с использованием разработанной насадки. При производительности от 23 до 58 т/ч возможно получение **изобутана** и **н-бутана** марки А, а при 23-53 - **изобутана** марки "Высшая".

Для получения **изопентана** и пропана марки А потребуются реконструкция оборудования узлов **БИИ, УПП**.

Существующий блок ГФУ проектировался для получения товарной фракции пропана марки Б и изопентана марки Б. **Бутановая** фракция, получаемая из куба колонны **К-51 (К-52)**, не являлась товарной продукцией. Фракция **НС₅-НС₆**, отбираемая из куба колонны **К-11 (К-21, К-31)**, являлась полупродуктом и использовалась в качестве добавки в моторное топливо.

Для получения бутановой фракции из куба колонны **К-51** требуется обеспечить содержание пентана и изопентана в верху колонны **К-10** не более **0,17% масс.** При этом содержание бутана в кубе **К-10** не должно превышать **0,5% масс.** Соблюдение условий по качеству фракции **С4** позволит получить изобутан и н-бутан марки А.

Для получения товарных бутана и изобутана марки А потребуются включение дополнительной колонны.

В следующем разделе главы рассмотрено применение колонн стабилизации для подготовки сырья каталитической изомеризации. Проведенная реконструкция **К-3 УМТ** позволила получить в **К-3** сырье для каталитической изомеризации легкой бензиновой фракции. По результатам опытной эксплуатации **К-3** в головной фракции содержание изопентана изменяется от 8 до 12% масс. Для использования этой фракции в качестве сырья каталитической изомеризации необходимо выделить из смеси **изопентан**.

Рассмотрен вариант разрезной колонны, состоящей из двух секций К-1/1 и К-1/2. В качестве секций К-1/1 и К-1/2 применяются колонны стабилизации конденсата.

Для повышения эффективности разделения предлагается в верхней части колонны К-1/1 заменить тарелки на насадку и организовать две секции по 3 метра и 5 метров с новыми **насадочными** элементами. В колонне К-1/2 организуется два слоя насадки по 4,5 метра. Общий объем насадки - 90 м³. Остальные тарелки (колонн К-1/1, К-1/2) модернизируются. В этом случае максимальная производительность установки достигнет 60 т/час при получении изопентана марки А.

В шестой главе разработана технология производства **пропеллента** и товарных фракций углеводородов на установке разделения ШФЛУ.

Рассмотрены варианты повышения эффективности и производительности колонн путем замены тарелок на новую насадку.

Базовый компонент - пропеллент - представляет собой смесь пропана и бутанов. Следовательно, для его приготовления необходимо рассчитанные количества **бутановой** фракции смешать с пропановой фракцией. При этом содержание углеводородов **C₂** и **C₃** должны удовлетворять требованиям технических условий. В табл. 5 приведен расчетный состав базового компонента. При этом полученный пропеллент (табл. 6) удовлетворяет требованиям ТУ 38.40116-92 для марки А.

Таблица 5

Получение пропеллента путем смешения кубового и верхнего продуктов
депропанизатора

Компоненты	%масс
Приход:	
пропановая фракция	11,8
бутановая фракция	88,2
<i>Итого</i>	<i>100,0</i>

Таблица 6

Характеристика полученного пропеллента

Показатели	Значение
Состав, %масс.:	
этан	0,44
пропан	11,39
изобутан	35,67
н-бутан	52,07
изопентан	0,41
н-пентан	0,02
C₆ и выше	0,00
Итого	100,00
Количество, кг/ч	52782
Давление насыщенных паров при 20°C, избыточное, МПа	0,248

Принятые условия работы колонн стабилизации и **дебутанизации**, обеспечивающие возможность производства пропеллента, непосредственно влияют и на результаты выделения изопентановой фракции. Поэтому необходимо было установить возможность совмещения производства пропеллента с производством изопентановой фракции.

Оптимальной, с точки зрения получения изопентановой фракции, является температура низа изопентановой колонны 78°C , так как при более низкой температуре уменьшается выход изопентановой фракции, а при более высокой резко снижается чистота получаемой фракции и она уже не удовлетворяет требованиям ТУ 38.101494-79 для марки А.

Таким образом, принимаем температуру низа изопентановой колонны $t_{\text{н.из.}}=78^{\circ}\text{C}$, а температуру верха $t_{\text{в.из.}}=63,3^{\circ}\text{C}$. При этом обеспечивается получение изопентановой фракции марки А по ТУ 38.101494-79 с достаточно высоким выходом- отбор изопентана от потенциального содержания в ШФЛУ составляет **91%масс.**

Рассмотрен вариант более глубокого отбора ШФЛУ из конденсата. Температура низа колонны стабилизации $t_{\text{н.ст.}}=215^{\circ}\text{C}$, температура верха $t_{\text{в.ст.}}=58^{\circ}\text{C}$, флегмовое число $R=0,5$. В результате математического моделирования получены составы продуктовых потоков установки стабилизации.

Если по первому варианту отбор ШФЛУ составлял 20,2% масс от конденсата, то по второму варианту он составляет 30,6% масс. При этом содержание углеводородов C_6 и выше возрастает с 0,44 %масс до 2,01% масс.

При получении пропеллента режим работы **колонны-дебутанизатора** определяется условием содержания в кубовом продукте **колонны-депропанизатора** углеводородов C_5 и выше не более 0,5% масс.

Для определения оптимального, с точки зрения получения пропеллента, температурного режима **дебутанизатора**, определяющим содержание в верхнем продукте колонны углеводородов C_5 и выше, проведено моделирование процесса ректификации в этой колонне и найдено, что оптимальная температура низа дебутанизатора составляет $t_{\text{н.д.}}=126,6^{\circ}\text{C}$, при **флегмовом** числе в колонне 1,5.

Получение пропеллента. Как было сказано выше, пропеллент представляет собой смесь пропана и бутанов. Следовательно, для приготовления пропеллента необходимо рассчитанные количества бутановой фракции смешать с **пропановой** фракцией. При этом содержание углеводородов C_2 и C_3 должны удовлетворять требованиям технических условий. В табл. 7 приведен расчетный состав пропеллента. При этом полученный пропеллент (табл. 8) удовлетворяет требованиям ТУ 38.40116-92 для марки А.

Исследована возможность получения изопентановой фракции при рассмотренных режимах работы колонны стабилизации и колонны-дебутанизатора (табл. 7).

Таблица 7

Режимы работы колонны стабилизации и колонны-дебутанизатора

Показатели	Колонна стабилизации	Дебутанизатор
Давление верха , кгс/см ²	10,8	10,7
Давление низа , кгс/см ²	11,4	11,3
Температура верха , °С	58	45
Температура низа , °С	215	126,6
Флегмовое число	0,5	1,5
Число теоретических тарелок	22	27
Число действительных тарелок	38	49
Теоретическая тарелка питания	11	14
Тарелка питания	20	24

При режимах работы колонны стабилизации и дебутанизатора, представленных в табл. 7, сырье изопентановой колонны имеет следующий состав, % масс:

этан	0,00
пропан	0,00
изобутан	0,02
н-бутан	0,57
изопентан	50,92
н-пентан	42,24
C ₆ и выше	6,25
Итого	100,00

В результате исследования найдено, что оптимальная температура низа изопентановой колонны $t_{н.из.}=80^{\circ}\text{C}$. Составы продуктовых потоков изопентановой колонны при этом температурном режиме представлены в табл. 8.

Таблица 8

Составы продуктовых потоков изопентановой колонны
при $t_{н.из.}=80^{\circ}\text{C}$, $t_{в.из.}=62,8^{\circ}\text{C}$

Показатели	Кубовый продукт	Верхний продукт
Состав, %масс.:		
этан	0,00	0,00
пропан	0,00	0,00
изобутан	0,00	0,04
бутан	0,00	1,12
изопентан	2,53	98,41
пентан	84,84	0,43
C ₆ и выше	12,63	0,00
Итого	100,00	100,00
Выход от сырья, %масс.	49,5	50,5

При этом обеспечивается получение изопентановой фракции марки А по ТУ 38.101494-79 с достаточно высоким выходом - отбор **изопентана** от потенциального содержания в **ШФЛУ** составляет **97%масс.**

Для установления возможности производства пропеллента и товарных фракций пропана, бутана и изопентана при дальнейшем утяжелении состава **ШФЛУ** были проведены исследования еще по четырем вариантам.

Анализ данных этих таблиц показал, что в исследованном интервале глубины отбора широкой фракции легких углеводородов возможно производство пропеллента и товарных фракций пропана, бутана и изопентана.

Рекомендованы режимы работы ректификационных колонн при различной глубине отбора **ШФЛУ**. В этих условиях обеспечивается высокий отбор товарных углеводородных фракций от потенциала.

В седьмой главе изложены результаты исследований по применению присадок для повышения качества дизельных топлив. При производстве из **газоконденсатного** сырья бензина, реактивного топлива и дизельного топлива производство зимних, тем более арктических сортов дизельного топлива сильно ограничено. В этих условиях наиболее экономически выгодным является использование депрессорных присадок. Добавка депрессорных присадок позволяет не только снизить предельную температуру **фильтруемости** и температуру застывания топлива на 10-15⁰С, но и повысить температуру конца кипения топлива на 20-30⁰С, тем самым увеличить отбор зимнего дизельного топлива на 2-3%, считая на сырье.

По своему химическому строению **депрессорные** присадки, как правило, представляют собой сополимеры этилена с **винилацетатом**. К сожалению в настоящее время эффективные отечественные депрессорные присадки не производятся. Сегодня сложился рынок депрессорных присадок к топливам, в Европе это фирмы Германии.

Для производства низкотазывающих дизельных топлив допущены к применению присадки **Paraflow 226** фирмы Exxon Chemical, **Keroflux 5486** фирмы BASF, **Dodiflow 3905**, **Dodiflow 4134** фирмы Clariant.

Эффективность действия присадок зависит от качества самих присадок и состава топлива. Для каждого вида топлива существует оптимальная концентрация присадки, при которой достигаются требования по предельной температуре фильтруемости и температуры застывания.

Существенное влияние на эффективность действия присадки оказывает количество **н-парафиновых** углеводородов в топливе, их **молекулярно-массовое** распределение и состав углеводородной среды.

На рисунке 5 показано распределение н-парафиновых углеводородов в **прямогонной** фракции 170-340⁰С из газоконденсатного сырья. Такое дизельное топливо является наиболее восприимчивым к **депрессорным** присадкам. Необходимо отметить, что в этой фракции **н-парафиновые**

углеводороды $C_{20}-C_{25}$ в первую очередь влияют на температуру помутнения и предельную температуру **фильтруемости** топлива.

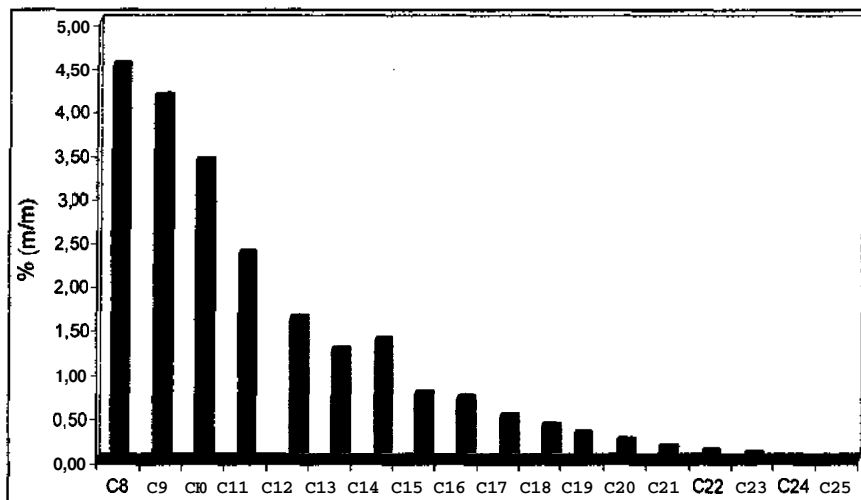


Рисунок 5. Распределение н-парафинов в дизельной фракции Сургутского ЗСК

Анализ технических требований к качеству зимних дизельных топлив свидетельствует о том, что с учетом климатических условий региона на Сургутском заводе стабилизации конденсата целесообразно производить взамен топлива **газоконденсатного** широкофракционного зимнего (ГШЗ) с температурой помутнения минус 35°C по ТУ 51-28-86 дизельное топливо с температурой помутнения минус 25°C с депрессорной присадкой, понижающей температуру помутнения до минус 35°C.

Были проведены исследования по подбору фракционного состава базового топлива. Смешением фракций 130-230 С, 230-330°C, 180-230°C в различных соотношениях было получено базовое топливо с температурой помутнения минус 25°C (таблица 9).

Таблица 9

Влияние компонентного состава базового топлива на температуру помутнения

Соотношения компонентов базового дизельного топлива			Температура помутнения, °C
Фракция 130-230°C (К-2/1)	Фракция 230-330°C (К-2/2)	Фракция 180-230°C (куб К-3)	
1,60 (37,7 %)	1,0(23,6%)	1,64 (38,7 %)	-21
1,60 (36,4 %)	1,0 (22,7 %)	1,8 (40,9 %)	-22
2,8 (42 %)	1,0 (15 %)	2,87 (43 %)	-25
4,5 (45 %)	1,0 (10 %)	4,5 (45 %)	-30

В базовое дизельное топливо вводились **депрессорные** присадки 3-х ведущих европейских фирм, а именно, **Keroflux 5326** и **Keroflux 5486** фирмы **BASF**, **Dodiflow 3905**, **4134**, **4300**, **4302**, **4273** фирмы **Clariant**, **Paraflow 226** ЕСА фирмы **Exxon Chemical**. Все испытанные присадки вводились в топливо в концентрации 0,05%. Как видно из приведенных в таблице 10 данных, получить зимнее дизельное топливо **ДЗп-25/-35** можно за счет добавки депрессорных присадок **Keroflux 5326** или **Keroflux 5486**.

Таблица 10

Влияние депрессорных присадок (0,05%) на низкотемпературные свойства базового дизельного топлива **ДЗп-25/-35**

Присадка	Предельная температура фильтруемости, °С	Температура застывания, °С
Без присадок	-31	-48
Keroflux 5486	-36	-57
Keroflux 5326	-35	-56
Dodiflow 3905	-32	-64
Dodiflow 4134	-31	-64
Dodiflow 4302	-34	-62
Dodiflow 4300	-29	-
Dodiflow 4273	-34	-
Paraflow 226	-33	-64
ЕСА 8583	-31	-66
Требования ТУ	Не выше -35	Не выше -45

В результате этих исследований установлен компонентный состав базового дизельного топлива с температурой помутнения минус 25°С для производства зимнего дизельного топлива **ДЗп-25/-35**:

фракция 130-230°С - 41,8%

фракция 230-330°С - 14,9%

фракция 180-230°С - 43,3%.

Наряду с низкотемпературными характеристиками к современным дизельным топливам предъявляются повышенные требования по **цетановым** числам. Европейским стандартом на дизельное топливо с 2000 года установлено цетановое число не менее 51 единиц. Технические требования в нашей стране устанавливают цетановое число **газоконденсатных** дизельных топлив не менее 40 единиц. В то же время для обеспечения нормальной работы двигателя в зимний период в районе Сургута необходимо, чтобы цетановое число дизельного топлива было не менее 45 единиц. Достичь эту норму можно за счет добавки к дизельным топливам **цетаноповышающих** присадок. Присадки вводят в концентрациях 0,1-0,3%**масс.** Чаще всего в качестве присадок используют **пероксиды** или нитраты. Принцип действия присадок объясняется легким

распадом их молекул по O-O - O-N связям. Образующиеся радикалы инициируют воспламенение топлива.

В качестве присадок испытаны продукты трех ведущих европейских фирм (таблица 11).

Таблица 11

Основные показатели качества **цетаноповышающих** присадок

Показатели качества	Paradyne 668	Lubrizol 8090	Dodiflow 5073
Плотность при 15 ⁰ С, г/см ³	0,967	0,965	0,960
Вязкость при 40 ⁰ С, мм ² /с	1,2	1,2	-
Содержание азота, %	-	7,5-8,5	-
Температура вспышки, ⁰ С	Выше 65	Выше 65	74
Температура застывания, ⁰ С	-50	-50	-

Ниже представлены экспериментально полученные данные определения цетанового числа по ГОСТ 3122. Как видно из полученных данных (таблица 12) цетаноповышающие присадки, введенные в топливо ГЗп минус 25 в концентрации 0,1% повышают цетановое число на 3-4 единицы. Увеличение концентрации присадок до 0,2% дает дополнительный прирост цетанового числа, повышая его значение до 6-7 единиц. В топливе ГЗп минус 35 увеличение концентрации присадок с 0,1 до 0,2% не приводит к изменению цетанового числа. Прирост его составляет 6-7 единиц. В результате проведенных исследований установлено, что испытанные присадки обладают практически одинаковой эффективностью действия.

Таблица 12

Влияние цетаноповышающих присадок на цетановое число **газоконденсатных** дизельных топлив Сургутского ЗСК

Цетаноповышающая присадка	Концентрация, %масс	Цетановое число	
		Фактические данные	Прирост цетанового числа
ГЗп минус 25		43	-
Paradyne 668	0,1	47	4
	0,2	49	6
Lubrizol 8090	0,1	47	4
	0,2	49	6
Dodiflow 5073	0,1	46	3
	0,2	50	7
ГЗп минус 35		42	-
Paradyne 668	0,1	48	6
	0,2	48	6
Lubrizol 8090	0,2	48	6
Dodiflow 5073	0,1	49	7
	0,2	49	7

Известно, что добавка цетаноповышающих присадок, как это было в случае с присадкой **ЦН**, может отрицательно влиять на качество дизельного топлива, в частности, с введением присадки может снижаться температура вспышки и увеличиваться коксусемость топлива. Как показали проведенные нами исследования, добавка цетаноповышающих присадок **Paradyne 668**, **Lubrizol 8090**, **Dodiflow 5073** практически не сказывается на температуре вспышки дизельного топлива: 27°C - для исходного топлива, 30°C - для топлива с присадками.

Топлива в дизельных двигателях одновременно являются смазочным материалом для движущихся деталей топливной аппаратуры. В последние годы возникла проблема преждевременного выхода из строя топливных насосов высокого давления при использовании глубоочищенных топлив. Эти топлива имеют значительно меньшее содержание соединений серы, азота, кислорода, а также ароматических углеводородов. В связи с этим эти топлива имеют низкие адсорбционные характеристики, следовательно, низкие смазывающие свойства. С 2000 года в европейском стандарте на дизельное топливо **EN 590** введен показатель "смазывающее свойство" и по нему установлена норма - не более 460 мкм. Как показали наши исследования все виды дизельного топлива, выпускаемые Сургутским ЗСК, не удовлетворяют этим требованиям и нуждаются в использовании противоизносных присадок.

Противоизносные присадки пока, к сожалению, отечественной промышленностью не производятся. За рубежом для экологически чистых дизельных топлив с содержанием серы 0,05% масс и менее предлагаются присадки фирм **BASF**, **Clariant**, **Lubrizol**. В таблице 13 приведены результаты испытаний **противоизносных** присадок этих фирм на дизельных топливах, производимых на Сургутском ЗСК. Как видно из данных таблицы 13 все исследованные присадки уже в концентрации 50 ррт улучшают смазывающие характеристики всех исследованных видов дизельных топлив, создавая запас по этому показателю. Относительно **меньшую** эффективность, чем другие испытанные присадки имеет присадка **Lubrizol 537**.

Использование на Сургутском ЗСК **депрессорных**, цетаноповышающих и противоизносных присадок позволяет производить дизельные топлива, соответствующие по всем показателям требованиям европейских стандартов.

Содержание **восьмой главы** посвящено исследованию процесса окисления целевой фракции Сеноманского конденсата с целью разработки технологии производства нафтенных кислот. Интерес к организации производства нафтенных (нефтяных) кислот на Сургутском заводе стабилизации газового конденсата связан с тем, что в ближайшее время намечается производство на заводе авиационного керосина, где предусмотрено использование в качестве **противоизносной** присадки нефтяных кислот. Показано, что **Сеноманские** конденсаты, содержащие 90 и более процентов нафтенных углеводородов, являются хорошим сырьем

Таблица 13

Влияние **противоизносных** присадок на смазывающие свойства
газоконденсатных дизельных топлив

Присадка	Противоизносные свойства, WS 1,4 , мкм			
	Концентрация противоизносных присадок, ppm			
	0	50	100	150
Топливо ГЗп минус 15				
Dodilube 4940	561	380	310	234
Infneum R 665	561	384	381	365
Kerokorr LA 99	561	376	362	302
Lubrizol LZ 539	561	450	393	-
Топливо ГЗп минус 25				
Dodilube 4940	587	389	354	339
Infneum R 665	587	390	296	286
Kerokorr LA 99	587	391	302	271
Lubrizol LZ 539	587	479	381	-
Топливо ГЗп минус 35				
Dodilube 4940	596	390	362	330
Infneum R 665	596	395	371	298
Kerokorr LA 99	596	403	371	250
Lubrizol LZ 539	596	442	352	-
Топливо ГАп				
Dodilube 4940	629	428	323	228
Infneum R 665	629	402	358	256
Kerokorr LA 99	629	410	346	262
Lubrizol LZ 539	629	440	341	-
Требования стандарта EN 590			Не более 460	

для получения синтетических нафтяных кислот. Наиболее подходящим сырьем для этого являются фракции 200-300°C и фракция, выкипающая выше 200°C.

Предварительная оценка **окисляемости** целевой фракции Сеноманского конденсата определялась по скорости поглощения кислорода на манометрической установке. Скорость окисления целевой фракции Сеноманского конденсата оказалось выше, чем для **циклогексана** и **тетралина** и близка к окисляемости **н-додекана** и этилбензола. Как известно, этилбензол и н-додекан окисляются по вторичной С-Н связи алкильной группы. Можно предположить, что углеводороды, входящие в состав целевой фракции также окисляются в основном по одной или нескольким **-CH₂-** группам углеводородной цепи.

Для определения характера образования гидропероксидов при окислении проведено некаталитическое окисление целевой фракции.

Кинетическая кривая накопления гидропероксидов при температуре 140°C , расходе воздуха $0,5 \text{ л/мин}$ и загрузке углеводов 50 г приведена на рисунке 6.

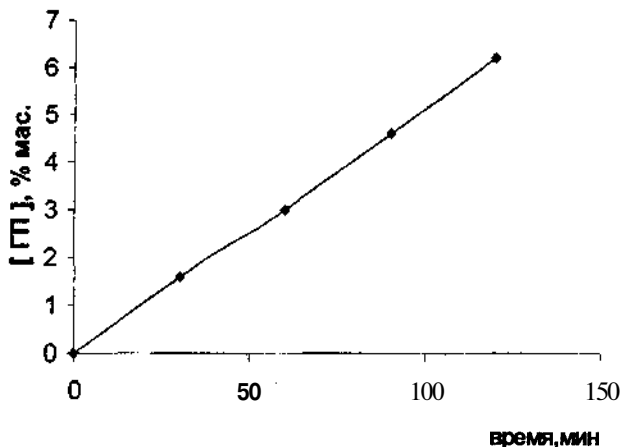


Рис 6. Кинетическая кривая накопления гидропероксида

Эксперимент показал, что при автоокислении индукционный период отсутствует и зависимость их образования во времени носит линейный характер.

В целях определения влияния температуры на скорость окисления была изучена зависимость скорости накопления кислот от температуры (рис. 7).

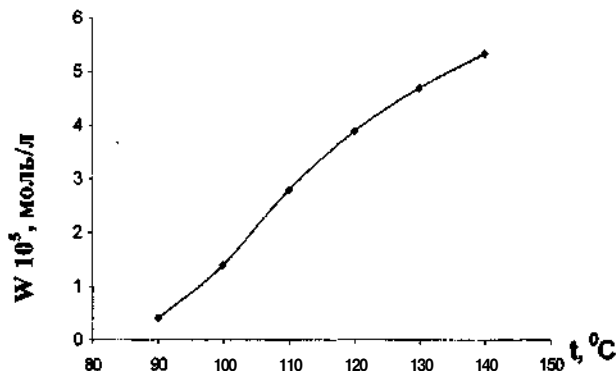


Рис. 7. Зависимость скорости накопления кислот от температуры окисления.

Компьютерная обработка полученных данных позволила определить значение **предэкспоненциального** коэффициента $A=3,75 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ и энергии активации $E=86,62 \text{ кДж/моль}$.

Кинетическое уравнение запишется в виде:

$$W = 3,75 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-86620}{RT}\right) \cdot [RH] \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}. \quad (10)$$

Для определения влияния температуры на состав нафтеновых кислот из оксидатов были выделены нафтеновые кислоты и определены их характеристики (табл. 14). Как показывают данные, существенный рост выхода кислот наблюдается в интервале температур $120-130^\circ\text{C}$. Повышение температуры до 140°C дает незначительное увеличение выхода кислот (1,3% масс), при этом содержание **оксикислот** увеличивается в 1,5 раза.

Дальнейшие исследования процесса окисления проведены при температурах $120-130^\circ\text{C}$.

Для обеспечения максимальной скорости накопления кислот было проведено уточнение оптимального значения скорости подачи воздуха. Полученные результаты приведены на рисунке 8.

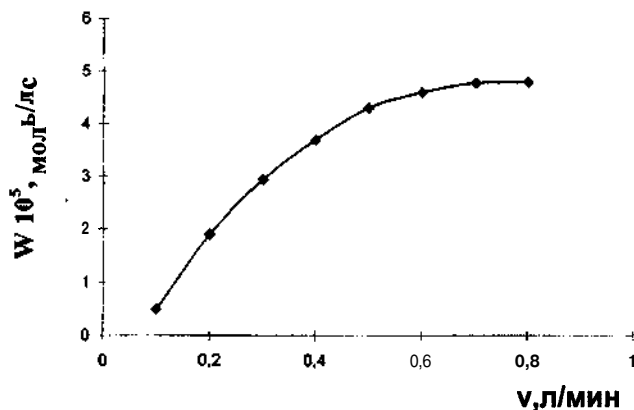


Рис. 8. Зависимость скорости накопления кислот от расхода воздуха.

Из рисунка 8 видно, что существенное изменение скорости накопления кислот (от $0,5 \cdot 10^{-5}$ до $4,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л·с) происходит при изменении расхода воздуха от 0,1 до 0,5 л/мин. Дальнейшее повышение расхода воздуха дает малый прирост скорости накопления кислот. Оптимальной скоростью можно считать **600 л/кг·ч**.

Для сравнительной оценки каталитического действия на процесс окисления **Сеноманского** конденсата были опробованы следующие каталитические системы: Fe-K, Cr-K, **Ni-K**, Co-K и **Mn-K**. Компоненты катализаторов брались в эквимольном соотношении.

Таблица 14

Влияние температуры на качество продуктов окисления Сеноманского конденсата фр. 200-300°C

расход воздуха - 0,5 л/мин, загрузка сырья - 50 г, $[Mn]=[K]=1,02$ моль/л

№ опы та	Т, °С	Продол жи- тельнос ть окислен ия,ч	Показатели оксидата				Показатели кислот	
			КЧ, мгКО Н/г	кислоты	Неомыляемые	ВРК	КЧ, мгКОН/г	Оксикислоты % масс.
				%, масс.				
1	120	6	32,1	13,0	69,5	7,3	149,2	9,0
2	130	6	45,1	23,6	63,9	8,7	1971	18,1
3	140	6	63,2	24,9	64,2	10,0	184,1	27,5

В таблице 15 представлены результаты этой серии опытов. По данным этой таблицы каталитические системы по их активности можно расположить в следующей последовательности: **Co-K>Mn-K>Ni-K=Cr-K>Fe-K**. При этом селективность **Mn-K** каклизатора была выше и позволяла получать кислоты с меньшим содержанием **оксикислот**. Поэтому Mn-K катализатор является наиболее предпочтительным из рассмотренного ряда каталитических систем.

В данной работе также проведены исследования влияния на скорость окисления возврата в состав сырья **неомыляемых**. Установлено, что наличие в составе сырья неомыляемых увеличивает скорость окисления и позволяет увеличить выход кислот на единицу перерабатываемого сырья.

Одной из важных задач этих исследований было определение возможности использования получаемых кислот как товарных продуктов. Практический интерес в этом плане представляет использование нафтенных кислот, как указано выше, в качестве противоизносной присадки в авиационном керосине, а также нафтенатов поливалентных металлов в качестве катализаторов процессов окисления углеводородов. Исследования показали высокую активность катализатора, полученного из **оксида** Сеноманского конденсата (рис. 9).

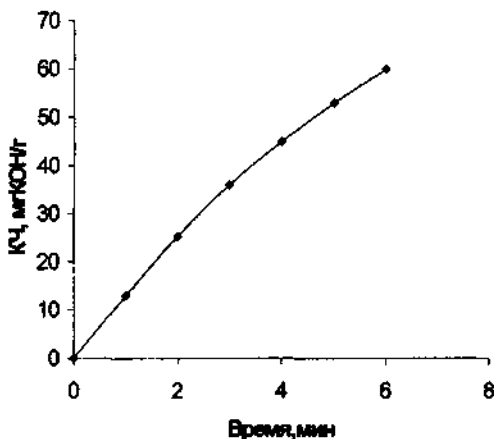


Рис. 9. Кинетическая кривая изменения кислотного числа оксида при окислении нафтенных углеводородов (фр. 200-300°C). $t=120^{\circ}\text{C}$, $[\text{Mn}]=[\text{K}]=1,02\cdot 10^{-2}$ моль/л, расход воздуха 0,5 л/мин

Проведенные спектральные анализы полученных кислот показали, что жирные кислоты в их составе отсутствуют, подтверждено наличие, наряду с нафтенными **кислотами**, **оксикислот**.

В результате проведенных исследований разработана принципиальная технологическая схема производства нафтенных кислот окислением.

Таблица 15

Влияние состава катализатора на качество продуктов окисления Сеноманского конденсата фр.200-300⁰Сt = 130⁰С, расход воздуха – 600 л/кг·ч, [Mn]=[K]=1,02 моль/л

№ п/п	Катализатор		Скорость накопления кислот, моль/лс х10 ⁵	Показатели оксида				Показатели кислот	
	Компоненты	Концентра- ция, моль/л		КЧ, мгКОН/г	кислоты	неомыл	ВРК	кч, мгКОН/г	ОКСИКИСЛОТЫ % масс.
					%, масс.				
1	Fe K	1,02 1,02	3,5	51,3	16,9	72,3	8,7	123,8	44,7
2	Mn K	1,02 1,02	3,8	45,1	23,6	63,9	8,4	187,7	18,1
3	Co K	1,02 1,02	5,1	49,8	23,4	71,5	5,2	136,8	35,4
4	Ni K	1,02 1,02	3,6	48,8	16,6	75,0	6,3	144,2	33,7
5	Cr K	1,02 1,02	3,6	45,6	14,5	78,4	5,0	145,2	42,6
6	Mп Co K	0,51 0,51 1,02	4,8	46,9	21,4	69,2	7,3	125,6	25,3

целевой фракции **Сеноманского** конденсата. Полученные кислоты в зависимости от потребности рынка могут быть использованы в качестве сырья для производства присадок, катализаторов, сиккативов, **экстрагентов** металлов, растворителей полимеров и других продуктов.

Основные результаты работы и выводы

1. В результате подробных исследований с использованием современных физико-химических методов получены новые сведения о составе исходного сырья и **его** фракций. Установлено, что в **прямогонной** бензиновой фракции концентрация нафтеновых углеводородов составляет 44% масс, из них приблизительно 94% представлены углеводородами **C₆-C₉**. Установлено экстремально высокое содержание **метилциклогексана** (12,3% масс), его содержание в 2,6 раза выше, чем **циклогексана**. Установлены особенности распределения н-парафиновых углеводородов в дизельной фракции, которые являются главным **фактором**, влияющим на низкотемпературные свойства продукта.

2. На основе данных промышленной эксплуатации **УМТ за 1997-2000** г.г. выполнен комплексный анализ работы ректификационных колонн с основным оборудованием при различных нагрузках и составах сырья. Выбраны направления повышения эффективности проводимых процессов.

3. Для решения задачи модернизации УМТ разработан алгоритм расчета сложной атмосферной колонны (**К-1**) со **стриппинг-секциями** и колонны вторичной ректификации (**К-3**).

4. В качестве инструмента для решения задачи модернизации клапанных тарелок рассмотрена секционная математическая модель с учетом неравномерности распределения **фаз**, позволяющая вычислять профиль концентраций в жидкой фазе и эффективность разделения смеси при различных конструктивных и режимных параметрах (с учетом градиента уровня жидкости, неравномерности распределения парового потока, изменения массы клапанов).

5. Выполнены расчеты клапанных тарелок колонн **К-1** и **К-3** при различных режимных и конструктивных возмущениях. Разработаны технические решения по модернизации газоразделительных **элементов** тарелок и установке дополнительных перегородок, обеспечивающие более равномерное распределение потоков и повышение эффективности разделения. Выбраны конструктивные характеристики новых клапанных тарелок для колонны **К-3**.

6. Предложены изменения в технологический схеме УМТ за счет фракций (**70-140⁰С**, **140-180⁰С** и **85-160⁰С**). В результате получена новая фракция (85-160⁰С) являющейся сырьем для секции **С-100** установки **ЛКС-35-64**. Расчеты подтверждены данными эксплуатации УМТ после модернизации.

7. Рассмотрены варианты модернизации колонн стабилизации для выпуска новой продукции: **изопентана** и пропана марки А; **изобутана** и **н-бутана** марки А и Высшая. Модернизация заключается в установке дополнительных элементов на **массообменных** тарелках, а также в замене

тарелок на новую разработанную насадку. Новая насадка обеспечивает повышение производительности колонн на 20-30% по сравнению с тарельчатым вариантом.

8. Установлена возможность производства пропеллента на действующей установке выделения **изопентана**. Путем расчета выбран технологический режим работы **дебутанизатора** и **депропанизатора**, обеспечивающий получение **компанентов** пропеллента.

9. Рассмотрены варианты замены тарелок в колоннах установки газоразделения на разработанную насадку. При этом производительность дебутанизатора повышается на 50%, а депропанизатора на 100%. Это дает возможность использовать высвободившиеся колонны для других целей.

10. Разработанные технические предложения могут быть использованы при реконструкции аналогичных установок разделения углеводородных смесей.

11. Выполнены исследования по применению присадок для повышения качества дизельных топлив. Рассмотрены присадки ведущих европейских фирм для получения зимнего дизельного топлива. Применение присадок позволяет увеличить выход зимнего дизельного топлива на 2-3%.

12. Исследован процесс окисления целевой фракции **Сеноманского** конденсата с целью разработки технологии производства нафтенных кислот. Получено кинетическое уравнение скорости окисления. Разработана принципиальная технологическая схема процесса производства нафтенных кислот. Получены соли различных металлов, которые испытаны в качестве сиккативов.

13. Комплекс проведенных исследований и их реализация позволяет получить реальный экономический эффект более 102,9 млн. рублей в год, а ожидаемый - 385,7 млн. рублей в год.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Дияров И.Н. Процессы получения **изопентановой** фракции марки А ТУ38.101494-79 на **газофракционирующей** установке Сургутского завода стабилизации **конденсата**. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ, 1997, №6, с. 165-169.
2. Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Дияров И.Н., Дияров И.И. Процесс получения изопентана марки А на ГФУ Сургутского ЗСК // В материалах научно-практической конференции "Тюменская нефть - вчера и сегодня", Тюмень, 1997, с. 16.
3. Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Дияров И.Н. Проблемы реконструкции изопентановой колонны на Сургутском заводе стабилизации **конденсата**/Химия и технология топлив и масел, №6, 1998, с. 30-33.
4. Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Дияров И.Н., Дияров И.И. Моделирование процессов получения изопентановой фракции на

- газофракционирующей** установке // В материалах Международной конференции "Математические методы в химии и технологиях", Владимир, 1998, с.71.
5. Ясавеев Х.Н., **Мальковский П.А., Дияров И.И.** Повышение производительности и четкости разделения в колонне путем замены клапанных тарелок на современную высокоэффективную **насадку**//**Межвузовский** тематический сборник научных трудов "**Массообменные** процессы и аппараты химической технологии", Казань, 1998, с. 206-214.
 6. Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Дияров И.И. Технология производства **пропеллента** углеводородного на Сургутском заводе стабилизации **конденсат**//**Межвузовский** тематический сборник научных трудов "Маассообменные процессы и аппараты химической технологии", Казань, 1998, с. 37-43.
 7. Фарахов М.И., Ясавеев **Х.Н.,Мальковский П.А.**, Афанасьев И.П., Дьяконов Г.С., Лаптев А.Г., **Минеев Н.Г., Баглай В.Ф.**//**Свидетельство** РФ на полезную модель "Насадка для **тепломассообменных процессов**". рег. № 98119407 от 25.11.1998г.
 8. Мальковский П.А. Производство пропеллента **изобутана** и **н-бутана** из широкой фракции легких углеводородов Уренгойского **конденсата**//**Автореферат** диссертации кандидата технических наук, Казань, 1998.
 9. **Еланцев С.В.,** Мальковский П.А., **Ишмурзин А.В.,** Лаптев А.Г., **Минеев Н.Г.** Использование колонн стабилизации конденсата для получения бутана и изобутана марки А // В материалах V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99", Нижнекамск, 1999, т.2, с. 169-170.
 - 10.**Мальковский П.А., Баглай В.Ф.,** Солодов П.А., Лаптев А.Г. Моделирование процессов разделения углеводородных смесей в колонных **аппаратах**//**Тезисы** докладов 12-й Международной научной конференции "Математические методы в химии и технологиях", В. Новгород, 1999, т. 2, с. 199-200.
 - 11.**Ясавеев Х.Н., Габутдинов М.С.,** Мальковский П.А., Баглай В.Ф., Лаптев А.Г., **Черевин В.Ф., Мухитов И.Х.,** Фарахов М.И., Дьяконов Г.С. Высокоэффективные нерегулярные насадки для **массообменных** колонн // В материалах V Международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия-99", Нижнекамск, 1999, т. 2, с. 162-163.
 - 12.**Лаптев А.Г.,** Мальковский П.А., Солодов П.А., Еланцев С.В., **Минеев Н.Г.** Математическое моделирование **массообмена** в колонных аппаратах и повышение эффективности установок разделения на Сургутском ЗСК // В материалах V **Международной** конференции "Методы кибернетики химико-технологических процессов", (КХТП-V-99), Казань, 1999, с. 14-15.

13. **Минеев Н.Г., Мальковский П.А., Еланцев С.В., Баглай В.Ф.** Выбор вариантов реконструкции **бутановых** колонн на основе расчетов по математической модели // Сборник научных трудов 12-й Международной научной конференции Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-12).-т.2-В.Новгород, 1999,-с. 195-196.
14. **Мальковский П.А., Баглай В.Ф., Солодов П.А., Лаптев А.Г.** Моделирование процессов разделения углеводородных смесей в колонных **аппаратах**//Сборник научных трудов 12-й Международной научной конференции Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-12).-т.2-В.Новгород, 1999, с. 199-200.
15. **Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Баглай В.Ф.** Основные проблемы и задачи разделения углеводородных смесей на Сургутском **ЗСК/Межвузовский** тематический сборник научных трудов Тепломассообменные процессы и аппараты химической **технологии**, Казань, 2000, с. 4-7.
16. **Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Баглай В.Ф., Солодов А.В., Ишмурзин А.В., Лаптев А.Г., Минеев Н.Г., Фарахов М.И.** Реконструкция колонны К-3 установки моторных **топлив** для получения сырья секции **100 ЛКС 35-64** // Межвузовский тематический сборник научных трудов Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии, Казань, 2000, с. 8-13.
17. **Кашаев Р.С., Солодова Н.Л., Мальковский П.А., Боровков Е.В.** Использование импульсного **ЯМР** для определения температуры застывания дизельного **топлива**//**Межвузовский** тематический сборник научных трудов Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии, **Казань, 2000**, с. 127-132.
18. **Еланцев С.В., Мальковский П.А., Баглай В.Ф., Лаптев А.Г., Минеев Н.Г.** Получение товарного бутана и изобутана на существующем колонном оборудовании **ЗСК/Межвузовский** тематический сборник научных трудов "Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии", Казань, 2000, с. **197-201**.
19. **Дияров И.И., Ясавеев Х.Н., Мальковский П.А., Боровков Е.В.** Результаты моделирования процесса разделения стабильного конденсата на Сургутском ЗСК. // Межвузовский тематический сборник научных трудов Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии, Казань, 2000, с. 207-214.
20. **Мальковский П.А., Боровков Е.В., Минхайров М.Ф., Дияров И.Н.** Анализ состава и стабильного конденсата **Сургутского** завода стабилизации газового конденсата. Научно-технический сборник, серия: Газификация, природный газ в качестве моторного топлива, подготовка, переработка и использование газа, **Москва, 2000, №10-11**, с. 8-14.
21. **Мальковский П.А., Афанасьев И.П., Минхайров М.Ф., Боровков Е.В., Дияров И.Н.** Использование депрессорной присадки фирмы BASF на Сургутском заводе стабилизации газового конденсата. Научно-

- технический сборник, серия: Газификация, природный газ в качестве моторного топлива, подготовка, переработка и использование газа, Москва, 2000, №10-11, с. 21-30.
22. **Абдулкашапова Ф.А., Мальковский П.А.** Методы определения эффективности **барботажных тарелок//Межвуз.** темат. сб. науч. тр. "Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии". - Казань, 2000 г. с.229-233.
 23. **Мальковский П.А., Афанасьев И.П., Ишмурзин А.В., Зайнуллов М.Р., Петрова Л.М., Фосс Т.Р., Дияров И.И., Афанасьев Е.П.** Исследование углеводородного состава газового конденсата **Сеноманской залежи Комсомольского//Известия** высших учебных заведений Нефть и газ, №4, 2001, с. 83-86.
 24. **Дияров И.Н., Дияров И.И., Зайнуллов М.Р., Мальковский П.А.** Разработка техн **ологии** разделения **Сеноманского** газового конденсата с целью выделения целевой фракции 200°С и выше для получения нафтеновых **кислот//Межвузовский** тематический сборник "Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии", Казань, 2001, с. 32-36
 25. **Дияров И.И., Гимранов Н.М., Ибрагимов М.Г., Матюшко Б.Н., Мальковский П.А.** Экспериментальные исследования процесса отделения капельной влаги от эмульсии типа "вода-углеводороды" на насадках из вязаной **сетки//Межвузовский** тематический сборник научных трудов "Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии", Казань, 2001, с. 36-41.
 26. **Мальковский П.А., Минхайров М.Ф., Боровков Е.В., Дияров И.Н.** Варианты переработки остатка перегонки смеси нефтей газовых конденсатов. Химия и технология топлив и масел, 2001, №3, стр. 33-35.
 27. **Мальковский П.А., Ишмурзин А.В., Лаптев А.Г., Минеев Н.Г.** Использование **насадочных** элементов для реконструкции колонны К-4 УМТ// Межвузовский сборник научных трудов „Теплообменные процессы и аппараты химической **технологии**“, Казань, 2001, с.177-183.
 28. **Мальковский П.А., Солодов А.Г., Лаптев А.Г.** Межвузовский сборник, Определение эффективности промышленных клапанных тарелок. Теплообменные процессы и аппараты химической технологии, Казань, 2001, с.207-212.
 29. **Фахрутдинов Р.З., Мальковский П.А., Солодов П.А. и др.** Различные варианты реконструкции установки моторных топлив для получения сырья секции 100 **ЛКС-35-64и** изомеризации. В материалах Всероссийской научно-технической конференции Большая нефть: нефть, реалии, перспективы, проблемы. Альметьевск, 2001, с.296.
 30. **Мальковский П.А., Ясавеев Х.Н.** Перепрофилирование технологических установок для выпуска **конкурентноспособной** продукции // В материалах 14 Международной научной конференции Математические методы в технике и технологиях, (**ММТТ-14**), т.6, Смоленск, 2001, с.225-226.

31. **Дияров И.Н., Мальковский П.А., Боровков Е.В., Ясавеев Х.Н.** Сравнительная оценка эффективности работы колонны К-1 на установке моторных **топлив** СЗСК до и после реконструкции // В материалах научной сессии КГТУ, Казань, 2001, с. 62.
32. **Кашаев Р.С., Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р., Дияров И.Н., Солодова Н.Л.** Исследование фракции 240-250°C **Сеноманского** конденсата методом Ядерно-магнитного резонанса. // Нефтехимия, 2002. Т. 42, №6, с. 36-39.
33. **Зайнуллов М.Р., Мальковский П.А., Минхайров М.Ф.** Окисление нафтеновых углеводородов Сеноманского конденсата. Доклад на Всероссийской научной конференции молодых ученых "Перспектива", Нальчик, 2002, с.11-14.
34. **Мальковский П.А., Минхайров М.Ф., Зайнуллов М.Р., Дияров И.И.** **Сеноманские** конденсаты как сырье для получения синтетических нафтеновых кислот // Наука и технология углеводородов, 2002, №5, с. 70-74.
35. **Дияров И.И., Мальковский П.А., Боровков Е.В.** Увеличение выхода топливных фракций с помощью отпаривающих агентов при атмосферной перегонке газового конденсата. // Наука и технология углеводородов, М., 2002, № 4, с. 11-15.
36. **Дияров И.И., Мальковский П.А.** Увеличение производительности установки очистки попутного нефтяного газа от сероводорода раствором **МДЭА** // Наука и технология углеводородов, 2002, № 4, с. 16-19.
37. **Дияров И.Н., Солодова Н.Л., Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р.** **Сеноманский** конденсат как сырье для синтеза нефтяных кислот. В материалах научной сессии КГТУ, Казань, 2002, с.74.
38. **Дияров И.Н., Гайфуллин А.А., Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р.** Исследование процесса окисления фракции 200-300 °С Сеноманского конденсата. В материалах научной сессии КГТУ, Казань, 2002, с.74.
39. **Дияров И.Н., Гайфуллин А.А., Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р.** Кинетика процесса окисления фракции 200-300 °С Сеноманского конденсата. Тезисы докладов на научной сессии КГТУ, Казань, 2002, с.74.
40. **Мальковский П.А., Зайнуллов М.Р., Минхайров М.Ф. и др.** Окисление нафтеновых углеводородов Сеноманского конденсата // Нефтехимия, 2003, т. 43, №1, с. 40-45.
41. **Ишмурзин А.В., Мальковский П.А., Лаптев А.Г., Шигапов И.М.** Высокоэффективные **насадочные** элементы для аппаратов разделения // Материалы Всероссийской школы-семинара "Проблемы тепломассообмена и гидродинамики в энергомашиностроении", Казань, 2002, с. 149.
42. **Лаптев А.Г., Мальковский П.А.** Математическое моделирование и модернизация установки получения моторных и котельных топлив Сургутского ЗСК, Сообщение 1. Постановка задачи. Описание

- установки. Математическая модель процесса // Известия Вузов Проблемы Энергетики, №5-6, 2002, с.38-47.
43. **Мальковский П.А.**, Лаптев А.Г., Минеев Н.Г., Фарахов М.И., Баглай В.Ф. Сообщение 2. Модернизация колонн **И-1, К-1** и **К-3** // Известия Вузов Проблемы Энергетики, №7-8, 2002.
44. Ясавеев **Х.Н.**, **Мальковский П.А.**, Лаптев А.Г., **Ишмурзин А.В.**, Фарахов М.И. Сообщение 3. Реконструкция дополнительной колонны **К-4** // Известия Вузов Проблемы Энергетики №11-12, 2002.
45. **Лаптев А.Г.**, Минеев Н.Г., Мальковский П.А. Проектирование и модернизация аппаратов разделения в нефте- и **газопереработке**. Казань: "Печатный двор", 2002 г., 251 с.
46. Мальковский П.А. Модернизация установок разделения для получения новой продукции // **Межвуз.** темат. сб. науч. тр. "**Тепломассообменные процессы и аппараты химической технологии**". - Казань, **КГТУ**, 2002 г.
47. **Мальковский П.А.**, **Зайнуллов М.Р.**, Нафтенные кислоты. Применение и получение. Тематический обзор. Казань: ГранДан, 2002, 143 с.
48. Мальковский П.А. Совершенствование технологий и аппаратов переработки газовых конденсатов // Известия вузов Нефть и газ, 2003, №1, с. 84-88.